

Вакуумная, плазменная и квантовая электроника

УДК 539.216.2

А.І. Золот¹, канд. техн. наук, М.І. Ходаковський¹, канд. техн. наук, П.А. Мерзвинський²

Використання локального анодного окислення для створення запам'ятовуючих наноприладів

У роботі досліджені можливості методу локального анодного окислення (ЛАО) для отримання надщільного запису інформації з використанням негативного потенціалу на зонді атомно-силового літографа (АСЛ). Показано, що інтенсивність ЛАО поверхні металів і напівпровідників істотно залежить від таких параметрів, як час окислення, вологість повітря, вид окислюваного матеріалу і анод-катодна різниця потенціалів. Експериментально обґрунтована можливість одержання структур для запам'ятовуючих наноприладів.

Possibilities of local anodic oxidation (LAO) for superdense information recording using a negative potential on probe of atomic force lithographer (AFL) are investigated in this paper. It is shown that the intensity of LAO surface of metals and semiconductors significantly depends on parameters such as time of oxidation, humidity, type of oxidizable material and anode-cathode potential difference. The possibility of obtaining structures for storage nanodevices is experimentally proved.

Ключові слова: локальне анодне окислення, скануючий зондовий літограф, запам'ятовуючі наноприлади, анодний оксид, надтонкі металеві плівки.

Вступ

Для створення наноструктур використовуються літографічні методи, які є більш доступними в умовах лабораторних досліджень. Серед них можна виділити метод, заснований на локальному зондовому окисненні провідних матеріалів - напівпровідникових підкладок і надтонких металевих плівок. Даний метод застосовують для локальної модифікації властивостей поверхні і виготовлення активних елементів наноелектроніки, зокрема, структур для запам'ятовуючих наноприладів. Широке використання процесу локального зондового окислення стримується низькою продуктивністю. Вирішення проблеми потребує зменшення тривалості процесу, що забезпечує при цьому ефективне протікання процесу зондового окислення. Для цього необхідні матеріали з високою швидкістю анодного зондового окислення.

Важливою особливістю ЛАО є кінетика процесу локального зондового окислення плівок різних металів і напівпровідників. При анодному окисненні макро- і мікрооб'єктів кінетику процесу визначають такі параметри окисленого матеріалу, як питомий опір, співвідношення питомих щільностей матеріалу і оксиду.

В роботі досліджені можливості методу ЛАО для отримання надщільного запису інформації з використанням негативного потенціалу на зонді АСЛ. Проведено аналіз процесів ЛАО з метою визначення властивостей матеріалів, які забезпечують підвищену продуктивність процесу.

Експериментальні дослідження технологічних процесів одержання структур для запам'ятовуючих наноприладів.

З використанням стандартного програмного забезпечення приладу Solver-P47, було здійснено локальне анодне окислення, при проведенні якого спочатку в пам'ять комп'ютера завантажувалася малюнок, а далі відбувалося сканування поверхні зондом АСЛ.

Для досягнення необхідних величин шорсткості поверхні підкладки кремнію та забезпечення необхідних гідрофобних властивостей поверхня підкладок оброблялася в плавиковій кислоті з наступним коротким відмиванням у деіонізованій воді. Контроль стану поверхні здійснювався по АСМ вимірах адгезійної взаємодії зонда АСМ із досліджуваною поверхнею.

У вологій атмосфері на поверхні зонду і підкладки є декілька моношарів адсорбованої води, які утворюють з'єднуючий меніск. Параметри для протікання електрохімічної реакції під провідним зондом представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри для протікання електрохімічної реакції під провідним зондом.

Умови вологості, %	45
Тривалість імпульсу напруги, мс	300
Середня шорсткість поверхні зразка, нм	0,12
Діаметр оксидних наночастинок, виміряних по піввисоті, нм	10-12

Досягнення необхідної величини роздільної здатності методу локального зондового окислення легованого кремнію залежить від параметрів напруги та висоти оксидних областей, що формуються. Залежність висоти оксидної області від величини прикладеної напруги в зоні провідного зонду приведена в таблиці 2.

Таблиця 2. Залежність висоти оксидної області від величини прикладеної напруги в зоні провідного зонду.

Напруга в зоні провідного зонду, В	10	20	30	40	50
Висота оксидної області, нм	3	16	29	51	109

Оскільки поблизу границі розділу метал/оксид плівка збагачена металом, а зовнішня границя - киснем або гідроксильними групами, то виникає вбудоване електричне поле, що знижує загальну напруженість поля в оксиді (Рис. 1).

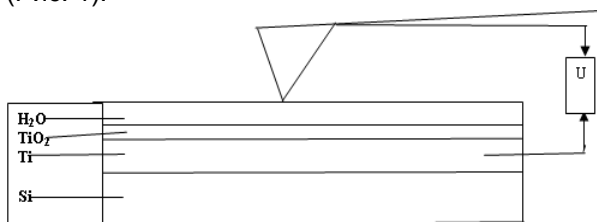


Рис. 1. Схема процесу локального анодного окиснення за допомогою провідного АСМ - зонду надтонкої плівки титану на поверхні кремнію.

Наномодифікація поверхні не обмежується тільки формуванням точок. Використовуючи відповідне програмне забезпечення можна організувати переміщення зонду вздовж заданих векторів і формувати лінії і більш складні об'єкти. За такої технології на плівках легованого кремнію, ванадію та окису титану можна досягати ширини доріжки менше 10 нм. Ширина окисної смужки 8-10 нм дозволяє формувати тунельної-прозорі бар'єри.

У результаті проведення експериментів була відпрацьована методика проведення анодного окислення, що дозволяє стабільно отримувати достовірні результати, які узгоджувалися з літературними даними [1,2]. Також були виявлені фактори, що мають найбільший вплив на процес окислення: величина прикладеної напруги, час прикладення напруги, вологість середовища, сила притиску і відстань від зонда до поверхні.

Дана технологія дозволила освоїти принципово новий масштаб розмірів у виготовленні наноструктур (10 – 100 нм). Можливості розробленого методу нанолітографії демонструються на прикладі наномодифікації плівок легованого

кремнію при формуванні наноструктурних об'єктів [3]. При використанні таких плівок, як елементів, ефективна щільність запису інформації може досягати 1 Тбіт/дюйм² [1].

Моделі й методи підвищення продуктивності скануючих систем технологічних установок для виготовлення наноструктур.

В даній роботі пропонуємо розглянути модель роботи АСЛ з використанням сил Ван-дер-Ваальса. Найчастіше енергію Ван-дер-ваальсової взаємодії двох атомів, що знаходяться на відстані r один від одного, апроксимують ступеневою функцією - потенціалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (1)$$

Перший доданок у цьому виразі описує далекодіюче тяжіння, обумовлене, в основному, диполь - дипольною взаємодією атомів. Другий доданок враховує відштовхування атомів на малих відстанях. Параметр r_0 – рівноважна відстань між атомами, U_0 – значення енергії в мінімумі.

Оскільки у безконтактному режимі кантилевер здійснює вимушені коливання з малою амплітудою приблизно 1 нм, то при наближенні зонда до поверхні на кантилевер починає діяти додаткова сила з боку зразка. При Ван-дер-ваальсових взаємодіях це відповідає області відстаней між зондом і зразком, де діє сила тяжіння. Таким чином, наявність сили взаємодії зонда з поверхнею зразка призводить до додаткового зсуву АЧХ і ФЧХ системи. Останнє явище нами використовувалось при обґрунтуванні збільшення продуктивності нанолітографічних процесів.

Особливості технології виробництва наноструктур, визначаються, зокрема, мінімальними розмірами формованих топологічних елементів і точністю їхнього взаєморозташування. У цьому плані ключовою є технологія перетворення даних топології, отриманих при проектуванні, у топологію шаблону або структурного шару на підкладці. Зниження роздільної здатності на перших етапах може досягатися застосуванням у генераторах малюнка гострозфокусованих лазерних пучків. Однак, при формуванні структури виникають характерні похибки топології у вигляді зсуву відносно розрахункового положення, зміни масштабу, нелінійності відхилення та обертання, які усуваються відповідними методами корекції даних відхилення.

Істотного зменшення розмірів вдалося досягти в нанолітографах, у яких топологія шару формується в процесі послідовного переміщення вістря [4]. При цьому вплив на підкладку здійснюється за допомогою технологічних середовищ, що формуються в деякому мікрооб'ємі поблизу вістря (або отвору нанометрового розміру). Об'єктами технологічного середовища, що впливають на підкладку, можуть бути енергетичний потік (електронів, іонів, фотонів), фізичне поле, а також їх комбінація (в останньому випадку можливе формування нових компонент, наприклад, агресивного газу, рідини) [5]. У ряді випадків скорочення тривалості операції досягається переміщенням інструмента тільки в області, у яких потрібний технологічний вплив (так зване векторне сканування) процесу. Перетворення масиву «даних проектування» $L(x,y)$ наноструктур (мовою опису топології структури) в «результуючі» дані відхилення $L_i(x,y)$ (координат вістря щодо пластини, встановлюваної на рухомому столі), з урахуванням особливостей технологічного процесу здійснюється перетворювачем.

Перетворювач здійснює обрахування неузгодженості між «розрахунковим» і «поточним» положеннями стола і формує «прописані» значення даних відхилення відповідно до виразу

$$r_{\Pi} = r_B + r_H, \quad (2)$$

де r_{Π} , r_B – машинні значення «прописаних» і «результуючих» координат x і y відхилення вістря; r_H – машинне значення неузгодженості, вимірюваної відповідними блоками.

Цифро-аналогові перетворювачі (ЦАП) формують аналогові значення «прописаних» величин відхилення. Для реалізації процесу перетворення масиву «даних проектування» наноструктур в «результуючі» дані відхилення координат вістря використовується пристрій формування наноструктур [4], до складу якого входить ЦАП.

Вузол сканування вказаного пристрою реалізується на основі п'єзоелектричних

приводів, які характеризуються нелінійністю, гістерезисом (розходженням величини ходи при прямій і зворотній напрузі) та інерційністю. Досягнення необхідної точності позиціонування вістря при наявності цих факторів також може бути реалізовано шляхом введення відповідної корекції даних керування приводом за допомогою програмно - або апаратно реалізованих засобів.

Одним зі способів корегування даних є введення блоку корекції даних відхилення для урахування реальних характеристик ЦАП. Ці характеристики можуть бути виміряні за допомогою тестових пластин експериментально та записані у вказаний блок з метою обчислення машинних значень величини корекції відхилення $\Delta r_{\text{КОР}}$ при робочому скануванні. Тоді значення відхилення $r_{\text{ВІДХ}}$ повинні бути сформовані як

$$r_{\text{ВІДХ}} = r_{\text{ЗАПР}} + \Delta r_{\text{КОР}}, \quad (3)$$

де $r_{\text{ЗАПР}}$ – значення запропонованої величини відхилення.

Вузол сканування разом із ЦАП забезпечує зміну координат місця впливу інструмента на оброблюваний об'єкт. При нульовому керуючому сигналі ЦАП координати області сканування визначаються напругою зсуву $U_{\text{ЗС}}$.

Типи характерних похибок у вузлі сканування, побудованого на лінійних елементах, можна звести до табл.3.

Слід зазначити, що зі зменшенням геометричного розміру робочого елемента не тільки підвищується кількість елементів, що припадає на одиницю площі кристала, а й виявляються принципово нові властивості нанооб'єктів, які описуються законами квантової фізики. Прогрес нанофізики визначається головним чином розвитком методів формування наноструктурних об'єктів, а також дослідженням об'єктів сучасним арсеналом аналітичної та структурної діагностики з атомною роздільною здатністю.

Таблиця 3. Типи характерних похибок у вузлі сканування, побудованого на лінійних елементах.

№	Місце локалізації похибок	Типи похибок
1	Зона похибок в області сканування	Зсув області сканування зображення
2		Поворот області сканування навколо осі координат без зміни масштабу
3		Зміна масштабу області сканування
4	Похибки, пов'язані із зміною масштабу сканування	Поворот навколо осі з однаковою зміною масштабу у всіх напрямках
5		Різний масштаб області сканування уздовж осі X та осі Y
6	Похибки, пов'язані з налагодженням точності осей	Неортогональність осей відхилення

Обґрунтування одержання параметрів літографії з використанням ЛАО з високою продуктивністю технологічного процесу.

Розглянемо можливості та особливості зондової літографії зі швидкістю сканування 1 мм/с. Основна частина робіт по формуванню малюнків за допомогою зондової літографії зосереджена на двох методах. Перший – це експонування електронного резисту на основі моношарів, що самоорганізуються і плівок Лангмюр-Блоджетт.

Другий метод – це селективне окислення матеріалів (кристалічного і аморфного кремнію) під дією електричного поля зонда з наступною передачею малюнка на підкладку хімічним травленням. Цей метод використовується для формування ліній, а також експериментальних приладів з характерними розмірами 25-250 нм. Швидкість сканування зонду при виготовленні таких приладів складає 1-10 мкм/с. Одному зонду, що рухається з такою швидкістю, не під силу створювати декілька приладів на кристалі. Для завдань паралельної обробки повинна використовуватися матриця зондів, кількість зондів в якій залежить від швидкості сканування одного зонду.

Можна формувати малюнки в плівці з силосану за допомогою зонду атомно-силового літографа, що рухається зі швидкістю більш, ніж 1 мм/с. При цьому силосанові плівки, що містять як метилові (CH₃), так і силанолові (SiOH) групи, які використовуються для планаризації при виготовленні кремнієвих ІС, легко структуруються під дією електронів, що випускаються зондом. Велика різниця в швидкостях травлення експонованих і неекспонованих ділянок робить силосан ефективним резистом для зондової літографії з селективністю травлення більше 20.

Швидкість сканування зондом АСЛ на площі 90х90 мкм² може змінюватися в діапазоні 180 – 3024 мкм/с [1]. Значення площі і швидкості сканування можуть бути обмежені в основному відгуком п'єзосканера. Досягнута мінімальна роздільна здатність зондової літографії може становити 40 нм.

Важливою особливістю ЛАО є можливість отримання надщільного запису інформації. Створена решітка кантилеверів 32х32 (всього 1024), які можуть одночасно і незалежно один від одного записувати і зчитувати інформацію на поверхні 3х3 мм² [2]. Даним методом може бути записана інформація з щільністю до 500 Гбіт/дюйм². В системі з одним кантилевером може бути реалізована щільність запису

1,6 Тбіт/дюйм² (просторовий розмір одного біта 8 нм).

Швидкість запису та зчитування інформації за допомогою одного зонду поки невелика і складає десятки кілобіт за секунду, але при паралельному процесі вона може бути цілком задовільною [3].

Іншою привабливою якістю ЛАО є висока точність позиціонування (до 10 нм), що дозволяє в одному експерименті отримати зображення поверхні зразка, вибрати цікаву область і потім модифікувати її. Таким чином можна зробити контакти до поодиноких квантових точок або наноострівців, "домалювати" елементи, отримані методами оптичної або електронно-променевої літографії [6].

В даний час в існуючих скануючих зондових літографах (СЗЛ) для вимірювання різних характеристик кантилевера виникає проблема проведення досліджень того ж самого місця, оскільки точність переустановки кантилевера складно зробити кращою, ніж кілька мікрон. Дане завдання вирішується створенням багатозондових картриджів, що включають значне число (наприклад, кілька десятків) зондів з різними характеристиками.

Розвиток систем такого типу має призвести до створення СЗЛ з широкими аналітичними можливостями. Ведуться розробки багатозондового кантилеверного картриджу, інтегрованого в скануючі зондові мікроскопи та літографи на основі технологічної лінії СОЛВЕР [1]. Картридж може використовувати лінійку кремнієвих зондів, в якій вибраний робочий зонд буде опущено, а решта підняті. Керування зондами базується на принципі біморфної пластинки. Пропускання електричного струму через неробочий зонд буде приводити до необхідного підйому зонду (близько 10 мкм).

Заснована на зондовому оксидуванні літографія має ряд переваг перед традиційними методами в плані величини залучених до процесу енергій. Застосування процесів з порівняно малими значеннями енергії веде до зниження дефектності зон літографії, прецизійності літографії, можливості спостереження за результатами літографії в процесі і відносно дешевиною обладнання та матеріалів.

Експериментальне підтвердження електрохімічної природи окисних утворень, отриманих за допомогою АСЛ-літографії, в термінах моделі Кабрера-Мотта оксидування напівпровідників під впливом електромагнітного поля дозволяють відтворювати дослідження залежностей основних геометричних параметрів сформованих окисних утворень від різниці

потенціалів зонда і поверхні, часу експонування потенціалу зонда, вологості робочої атмосфери і робочого зусилля зонда.

Аналітичні і препаративні можливості скануючої зондової літографії досить значні, але для їх реалізації потрібні кантилевери з різними властивостями. Кожен кантилевер повинен містити п'єзоелектричний відхиляючий привід і тензорезисторний сенсор, причому повинна бути можливість прикладати напругу до голок.

Висновки

Технологічні параметри процесу ЛАО, такі як роздільна здатність і продуктивність, залежать від відносної вологості навколишнього середовища, параметрів напруги, що подається, конструктивних параметрів провідних кантилеверів (радіусу кривизни вістря голки, матеріалу провідного покриття), положення голки зонда відносно окисленої металевої поверхні, що визначається величиною зусилля її притиснення, загального опору системи провідний кантилевер – окислена поверхня.

Матеріалами, що забезпечують високу продуктивність формування локальних діелектричних областей нанометрових розмірів, можуть бути обрані: легований кремній, окис титану та ванадій.

Використання методу ЛАО та впровадження в практику картриджів з лініями керування зондів є оптимальним для вирішення задач скануючої зондової літографії. Вирішення інструментальних проблем нанотехнології цілком можливе при подальшій розробці складних мікромеханічних виробів, що включають матриці керування зондів, сканери, системи позиціонування, програмне забезпечення багатопроекторної техніки, здатної керувати системою.

¹ *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»*

² *Институт кібернетики ім. В.М.Глушкова НАН України*

Література

1. *Сагунова И. В., Шевяков В. И., Гаврилов С. А., Белов А. Н* Кинетика локального зондового окисления сверхтонких пленок металлов V, Nb, Ta, Ti, TiN, W // Известия вузов. Электроника, 2010, №3 (83).- С.13 - 19.
2. *Jen Fin Lin, Chih kuang Tai, Shuan Li Lin.* Theoretical and experimental studies for nanooxidation of silicon wafer by atomic force microscopy // Journal Apply Physics Letters. - 2006. - v. 99. - P. 05432-1- 054312-11.
3. *Золот А. І., Ходаковський М. І.* Дослідження фізико-технологічних процесів формування наноструктур для створення наноприладів та керування їхніми властивостями // Управляющие системы и машины, 2007. - № 1. - С. 48 - 52.
4. Патент України UA 80154. Пристрій для виготовлення наноструктур / Золотопуп А. І., Ходаковський М. І., Ларкін С. Ю., Коржинський Ф. Й., Мерджвинський П. А. - опубл. в бюл. № 13, 2007.
5. Патент України на корисну модель № 62412. Пристрій зондового анодного окислення наноструктур / Ходаковський М. І., Золот А. І., Ларкін С. Ю., Новіков Є. І., Галстян Г. Г. - Бюл. „Промислова власність” №16, 2011.
6. *Золот А. И., Ходаковский Н. И.* Подходы к созданию методов формирования нанoeлектронных структур с высокой воспроизводимостью / Матер. 18-ой междунар. конф. “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”-КрыМиКо’2008.- Севастополь. - 2008. - С. 84 - 85.

Поступила в редакцию 7 июня 2012 г.